

Mediciones AC en electrolitos sólidos policristalinos

A. Huanosta

*Instituto de Investigaciones en Materiales, Universidad Nacional Autónoma de México,
apartado postal 70-360, 04510 México, D.F.*

(recibido el 8 de abril de 1987; aceptado el 16 de febrero de 1988)

Resumen. La finalidad de esta nota es revisar algunos aspectos cualitativos y cuantitativos de las mediciones AC aplicadas a los electrolitos sólidos policristalinos. Las mediciones AC constituyen un método para investigar la respuesta de un sistema físico a un estímulo eléctrico dependiente del tiempo. Los electrolitos policristalinos pueden analizarse adecuadamente en términos de circuitos equivalentes que contengan elementos dependientes de la frecuencia. Estos elementos estarán relacionados al fenómeno de migración cooperativa de iones existente en dichos materiales. Se ha mostrado interés en esta aproximación debido a que, por este método de mediciones AC, ha sido aclarado un buen número de incógnitas respecto a los electrolitos sólidos policristalinos.

PACS: 72.20.Dp; 66.90.+r

1. Introducción

Una de las técnicas más frecuentemente usadas, en la última década, para caracterizar el comportamiento eléctrico de electrolitos sólidos es el conocido método AC. El propósito de esta nota es presentar una breve revisión del método.

Es posible conocer las propiedades eléctricas de un electrolito sólido monocristalino, o policristalino, analizando la respuesta del material a una corriente alterna. El análisis puede hacerse, en principio, en términos de circuitos equivalentes que contengan elementos dependientes de la frecuencia. Estos elementos estarán relacionados al fenómeno de migración cooperativa de iones en los electrolitos sólidos [1].

Como sabemos un electrolito sólido puede verse como un arreglo periódico rígido de iones, a través del cual otros iones pueden migrar. A diferencia de las soluciones electrolíticas en las cuales tanto los cationes como los aniones son móviles, pero de la misma forma que una solución electrolítica, un electrolito sólido puede también usarse para construir celdas electroquímicas con electrodos sólidos o líquidos, aunque existen otras aplicaciones de interés para los electrolitos sólidos [2, 3].

2. Algunas características de los sólidos iónicos

Los defectos puntuales son los primeros responsables de la conducción eléctrica. Los sólidos iónicos contienen este tipo de defectos prácticamente a cualquier temperatura arriba de 0°K . Aunque impurezas aliovalentes pueden introducir exceso de defectos, cuya concentración queda fijada principalmente por la composición. A menudo este exceso no depende de la temperatura [1].

La presencia de defectos iónicos da origen a la conductividad iónica. En tanto que los defectos electrónicos darán origen a la conductividad electrónica, la cual es indeseable en un buen electrolito sólido. Para que un electrolito sólido sea útil la razón de conductividad iónica a la electrónica debe ser ≥ 100 . Afortunadamente muchos sólidos iónicos contienen muy pocos defectos electrónicos y tienen una amplia brecha de energía prohibida, usualmente mayor que 3 eV. Sin embargo, a temperatura elevada, los electrones en la banda de valencia podrían ser térmicamente excitados a una banda de conducción de energía mayor, produciéndose un electrón libre en la banda de conducción y un hoyo en la banda de valencia, favoreciéndose así la conducción electrónica.

3. ¿Cómo migran los iones en el sólido?

Para que los iones móviles puedan ir a través del sólido deben, al menos parcialmente, ocupar un conjunto de sitios energéticamente equivalentes en el sólido, los cuales deberán estar interconectados formando "canales" de transporte para los iones. Así, si un ion gana suficiente energía de las fluctuaciones térmicas de la red, por ejemplo, como para salvar la barrera de energía entre los sitios de la red, entonces se establecerá un movimiento a "saltos" del ion. Este modelo es ampliamente utilizado para describir la migración de iones. Aunque existen otras teorías desarrolladas para explicar el fenómeno [4, 5, 6, 7].

Podemos tener una idea de la capacidad conductora de un sólido iónico si conocemos la relación de iones móviles a la ocupación fraccional de los sitios de la red. En sólidos iónicos, como los halogenuros alcalinos y de plata, la concentración de iones móviles podría ser muy pequeña. Por ejemplo, en el NaCl la ocupancia de los sitios Na^+ es casi uno, así, la conductividad es baja. En $\text{R}_6\text{Ag}_4\text{I}_5$, en cambio, la ocupancia de los sitios Ag^+ es $\simeq 1/4$ o $1/2$; esto permite alta conductividad, pues los iones móviles tienen disponible un mayor número de "huecos" que la cantidad de iones mismos. En realidad este argumento puede considerarse como un requerimiento estructural para la migración iónica.

a) Conductividad térmica activada

En la determinación de las propiedades eléctricas de los materiales en general, es práctica común medir la conductividad de los materiales como una función de la temperatura. La conductividad viene dada por $\sigma = cq\mu$, donde c es la

concentración de los iones móviles, q la carga de los iones y μ la movilidad de los iones.

Puesto que q varía poco entre electrolitos sólidos, σ será, fundamentalmente, función de c y μ . Si la movilidad es activada térmicamente, ésta vendrá dada por una ecuación del tipo Arrhenius

$$\mu = \frac{qd^2\nu_0}{KT} \exp\left(-\frac{\Delta Gm}{KT}\right),$$

donde q es la carga del ion, d la distancia del "salto", ν_0 la frecuencia vibracional del ion en su sitio de la red, ΔGm la barrera de energía libre para migración de iones y k la constante de Boltzman.

Por otro lado, la movilidad μ está relacionada al coeficiente de difusión iónico D por la relación de Nernst-Einstein

$$\mu = \frac{qD}{KT}.$$

Entonces

$$\sigma = \frac{\nu_0 d^2 q^2 C}{KT} \exp\left(-\frac{\Delta Gm}{KT}\right).$$

Esta es la ecuación que seguiría un proceso de conducción iónica térmicamente activado.

4. Mediciones AC

El estudio de las propiedades eléctricas de gran variedad de materiales a través de su respuesta a un campo eléctrico senoidal de frecuencia variable $E = E_0 \text{sen } \omega t$, representa lo que actualmente se conoce como mediciones AC.

El método proporciona información de la respuesta de un sistema físico a un estímulo eléctrico dependiente del tiempo. Es decir, puede obtenerse la relación entre el voltaje aplicado y la corriente que pasa a través del sistema como una función del tiempo.

En general, el intervalo de frecuencia útil en este tipo de estudios es muy amplio, de 10^{-3} Hz a 10^{12} Hz. Aunque la selección del mismo dependerá del interés particular en cada caso.

Particularmente aquí se discutirá el trabajo de caracterización de materiales cerámicos electrolíticos policristalinos. En este caso se usarán frecuencias entre 1 Hz y 10^7 Hz.

A reserva de una descripción más detallada, el sistema físico consistirá de un bloquecito o pastilla de material cerámico policristalino con electrodos colocados en extremos opuestos.

La respuesta eléctrica de todo el sistema deberá revelar contribuciones debidas a procesos de polarización y migración de cargas, tanto en el electrolito sólido como en la interfase electrodo/electrolito. Así, el análisis de datos deberá considerar la naturaleza física del proceso en cada una de las partes del sistema.

Respecto al tipo de electrodos con frecuencia es necesario hacer una selección adecuada para cada muestra en particular, a fin de evitar efectos eléctricos indeseables. Sin embargo, este problema prácticamente se resuelve utilizando mediciones AC a frecuencias relativamente altas [1].

a) *El modelo*

En general, se sabe que el comportamiento eléctrico de un material cerámico de una sola fase cristalina puede describirse matemáticamente por una función compleja [8], tal como la impedancia Z^* o la admitancia Y^* . Esto significa que el proceso físico que tendrá lugar en un sistema electrodo/electrolito sólido/electrodo, al aplicarle un campo eléctrico, puede representarse por un circuito eléctrico análogo o equivalente. Bauerle [2] fue el primero en aplicar esta técnica en el estudio de electrolitos sólidos.

En el diseño de un circuito equivalente los componentes se deberán conectar en el mismo orden que ocurre el proceso físico. Así, el o los elementos que representan el electrolito se conectarán en serie con los que representen las interfaces electrodo/electrolito.

Las fronteras de grano en los materiales policristalinos también pueden jugar un papel importante en el comportamiento eléctrico del electrolito. Con frecuencia las fronteras de grano responden de manera distinta que los granos mismos al aplicar el campo eléctrico. Esta circunstancia representa una seria dificultad para elaborar modelos eléctricamente equivalentes en términos de circuitos eléctricos. Sin embargo, en el caso en que la conductividad del grano sea significativamente mayor que la de la frontera de grano, podría elaborarse el siguiente modelo [9]: consideremos una muestra de material policristalino (Fig. 1) como formada por n pequeñas barras acomodadas compactamente. En la figura 2a se muestran las fronteras de grano de una de las barras.

Si consideramos que este material es iónico y que al aplicar un campo eléctrico en los extremos de la barra se establece una corriente de cargas, entonces, puesto que hemos asumido que la conductividad del grano es mayor que la de las fronteras, estas fronteras funcionarán como barreras para la corriente de cargas. De las fronteras que se ven en la figura 2a, la más efectiva en el bloqueo al paso de cargas es la perpendicular al eje de la barra. Así, se puede pensar que sólo la componente perpendicular, respecto al eje de la barra de cada frontera bloqueará de manera efectiva el paso de cargas entre grano y grano. Esto simplifica grandemente el problema. Así podrá considerarse sólo la componente efectiva en el bloqueo de cargas, como en la figura 2b. La barra está formada ahora por "capas" que

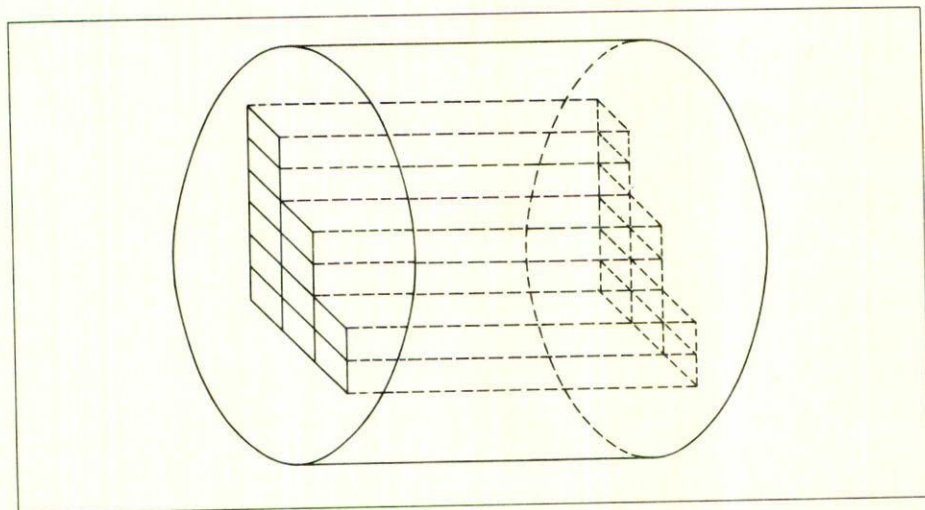


FIGURA 1. Modelo de muestra policristalina formada por n barras arregladas compactamente.

representan los granos cristalinos. A este modelo se le conoce como modelo de capas.

La aplicación de un campo eléctrico en los extremos de la barra provocará la migración de iones en el interior de cada grano, pero la presencia de la frontera provocará la acumulación de carga en la región cercana a ella. Esto se muestra en la figura 2b.

El proceso de transferencia de carga puede ser modelado por una resistencia R_g y la acumulación de carga cerca de las fronteras quedará descrita adecuadamente por una capacitancia C_g , de suerte que cada capa de la barra quede eléctricamente representada por una malla RC en paralelo.

La resistencia a la transferencia de iones entre granos vecinos quedará simulada por otra resistencia R_{fg} . Ahora, como los iones móviles se apiñarán en la periferia de los granos, produciendo un efecto de almacenamiento de carga, consecuentemente existirá una capacitancia asociada C_{fg} . Este efecto se verá reforzado si el contacto entre granos es pobre. Un electrolito policristalino puede no exhibir efectos de frontera de grano, aunque ocasionalmente C_{fg} puede tener valores muy elevados. Entonces la frontera de grano será caracterizada por otra malla RC en paralelo. El circuito equivalente para toda la barra se muestra en la figura 2c.

Toda la muestra puede representarse como en la figura 3a. Las n barras, eléctricamente caracterizadas, quedan unidas en paralelo.

Para cada barrita la impedancia vendría dada por

$$Z_{\text{barras}}^* = Z_{\text{granos}}^* + Z_{\text{fronteras de grano}}^*$$

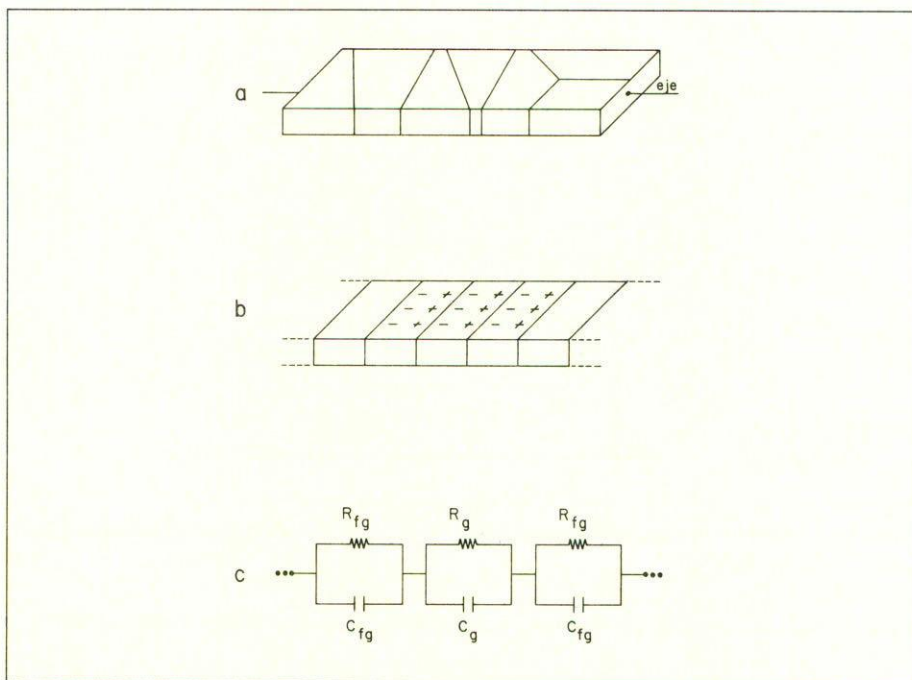


FIGURA 2. a) Una sola de las n barras. Esta está formada de granos cristalinos. El eje de la barra es paralelo al eje del cilindro en la figura 1. b) Se ha simplificado la barra en el modelo de capas [1]. c) Se ve el circuito equivalente para el modelo de capas.

donde $Z_{\text{granos}}^* = \sum_s Z_s^*$ (de cada uno de los s granos) y $Z_{\text{fronteras de grano}}^* = \sum_1 Z_1^*$ (de cada una de las 1 fronteras).

Evidentemente aquí se ha usado el hecho de que, para una combinación en serie de m elementos, la impedancia total es igual a la suma de las impedancias particulares de los m elementos.

Si se supone que todas las barras tienen prácticamente la misma impedancia $Z_{b1}^* = Z_{b2}^* = \dots = Z_{bn}^* = Z_b^*$, entonces la impedancia total de la muestra sería

$$Z_m^* = \frac{1}{\sum_{i=1}^n (1/Z_{bi}^*)} = \frac{1}{n} Z_b^*.$$

La forma matemática de la impedancia total es la misma que la de la impedancia de cada barrita. La figura 3b ilustra este resultado.

Es muy común colocar electrodos metálicos a un electrolito sólido. Se supondrá que éste es el caso. Se supondrá también que no ocurre reacción alguna en los electrodos. Así, para el caso de materiales que conduzcan por iones, se tendrán

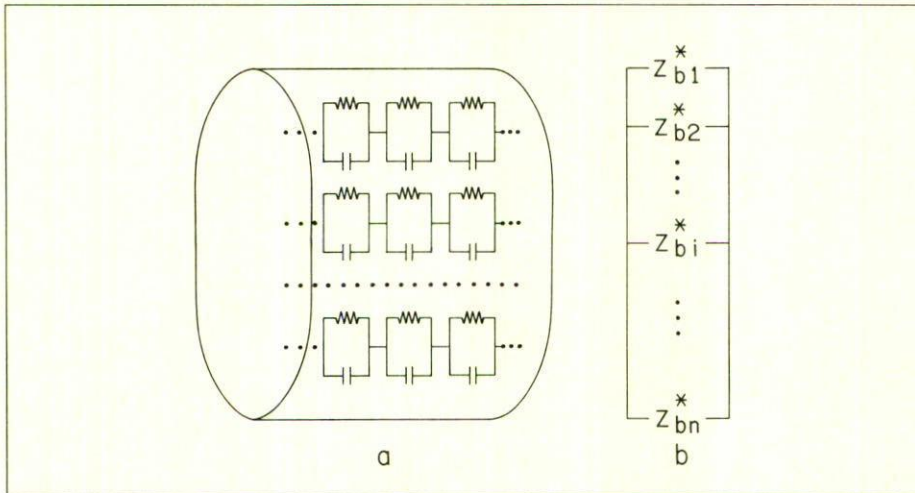


FIGURA 3. a) Representación completa de la muestra. Existen m mallas RC conectadas en serie caracterizando cada barra, n barras conectadas en paralelo simulan eléctricamente la muestra. b) Se ha simplificado el esquema, Z_b^* es la impedancia total de la i -ésima barra.

electrodos idealmente polarizables. Esto significa que la transferencia de carga entre los electrodos metálicos y el electrolito será sumamente difícil. Esta resistencia al paso de cargas se caracterizará por R_{e1} . Se puede pensar que cada interfase electrodo/electrolito consiste de una superficie metálica cargada adyacente a una capa de carga iónica igual, de signo opuesto, localizada en la primera capa atómica del electrolito [10]. Esto permite modelar estas interfaces como un capacitor C_{e1} de placas paralelas virtualmente independiente del voltaje. La impedancia de la interfase quedará conectada en serie con la impedancia total de la muestra. Esto es $Z_{total}^* = Z_{granos}^* + Z_{fronteras\ de\ grano}^* + Z_{electrodos}^*$

5. Las curvas de dispersión

Una combinación de elementos RC en paralelo, sujetos a un campo eléctrico alterno, producirá una curva de dispersión semicircular en el plano de impedancias complejas. En la figura 4a cada punto de la curva representa la impedancia instantánea a una frecuencia particular. Matemáticamente es fácil visualizar esto. Para el circuito RC en paralelo

$$Z^* = R \left[\frac{1}{1 + (\omega RC)^2} \right] - jR \left[\frac{\omega RC}{1 + (\omega RC)^2} \right],$$

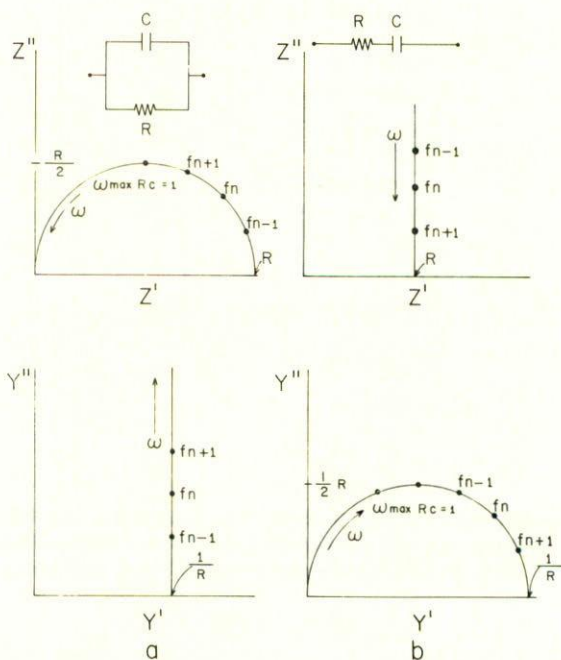


FIGURA 4. Curvas de dispersión para los formalismos Z^* , Y^* . a) Para el caso RC en paralelo. b) Para el caso RC en serie.

donde

$$j = \sqrt{-1}, \quad Z' = \frac{R}{1 + (\omega RC)^2} \quad \text{y} \quad Z'' = \frac{\omega RC}{1 + (\omega RC)^2}.$$

Resolviendo para Z'' , $[Z'']^2 + \{[Z'] - R/2\}^2 = (R/2)^2$, esta ecuación define un semicírculo en el plano Z^* , con centro en $R/2$, sobre el eje Z' .

En el plano de admitancias la curva de dispersión correspondiente vendrá descrita por

$$Y^* = \frac{1}{R} + j\omega C,$$

que es una recta que corta al eje Y' en R^{-1} , que se muestra en la figura 4a.

Ahora, para una combinación RC en serie, $Z^* = R - (j/\omega C)$ describe una recta que corta al eje Z' en R

$$Y^* = \frac{1}{R} \left[\frac{1}{1 + (\omega RC)^2} \right] + \frac{j}{R} \left[\frac{\omega RC}{1 + (\omega RC)^2} \right],$$

Y^ast en este caso define un semicírculo centrado en 1/2R sobre el eje Y'.

Así como en el plano de impedancias la combinación RC en paralelo queda descrita por un semicírculo, también en el plano de admitancias la combinación RC en serie quedará descrita por un semicírculo, figura 4b.

Es común definir RC = 1/ω_{máx} = τ como la constante de tiempo de Maxwell para el circuito; τ mide la rapidez de descarga exponencial del capacitor C a través de la resistencia R y describe básicamente un tiempo de relajación del sistema RC.

Para el caso del arreglo electrodo/electrolito sólido/electrodo, la impedancia total vendrá dada por

$$Z^* = \left(\frac{1}{R_g} + j\omega C_g \right)^{-1} + \left(\frac{1}{R_{fg}} + j\omega C_{fg} \right)^{-1} + \left(\frac{1}{R_{el}} + j\omega C_{el} \right)^{-1}.$$

En el tercer término se toman en cuenta los dos electrodos del sistema.

Poniendo esta expresión en la forma

$$Z^* = \left[\frac{R_g}{1 + (\omega R_g C_g)^2} + \frac{R_{fg}}{1 + (\omega R_{fg} C_{fg})^2} + \frac{R_{el}}{1 + (\omega R_{el} C_{el})^2} \right] - j \left[\frac{\omega C_g R_g^2}{1 + (\omega R_g C_g)^2} + \frac{\omega R_{fg}^2}{1 + (\omega R_{fg} C_{fg})^2} + \frac{\omega R_{el}^2 C_{el}}{1 + (\omega R_{el} C_{el})^2} \right],$$

se ve que la ecuación define una superposición de tres semicircunferencias, cuyos radios dependerían básicamente de los valores de las resistencias involucradas. Sin embargo, debido a que los puntos de las gráficas quedarán como función de la frecuencia, los valores de las capacitancias podrían volverse significativos dependiendo de los valores de la frecuencia. Este hecho puede ayudar a identificar los elementos predominantes en una malla RC a diferentes frecuencias. Por ejemplo, a bajas frecuencias la impedancia de un capacitor es muy elevada y el elemento resistivo será despreciable.

Por otra parte si los electrodos son idealmente polarizables, el término 1/R_{el} tenderá a cero y los electrodos quedarán descritos por -j/ωC_{el}.

a) Circuitos equivalentes

En la discusión anterior se han considerado únicamente combinaciones en serie de las mallas RC en paralelo, modelo de Voigt. Es posible, sin embargo, utilizar combinaciones en paralelo de las mallas RC en paralelo [1], modelo de Maxwell (Fig. 5). Estos dos modelos serán matemáticamente equivalentes con una selección apropiada de valores de R y C. Representarán los mismos valores de impedancia, a las frecuencias correspondientes, en todo el plano Z*. A este respecto la dificultad reside en que cuanto mayor sea el número de mallas RC en paralelo, más difícil será la transformación de un modelo en otro.

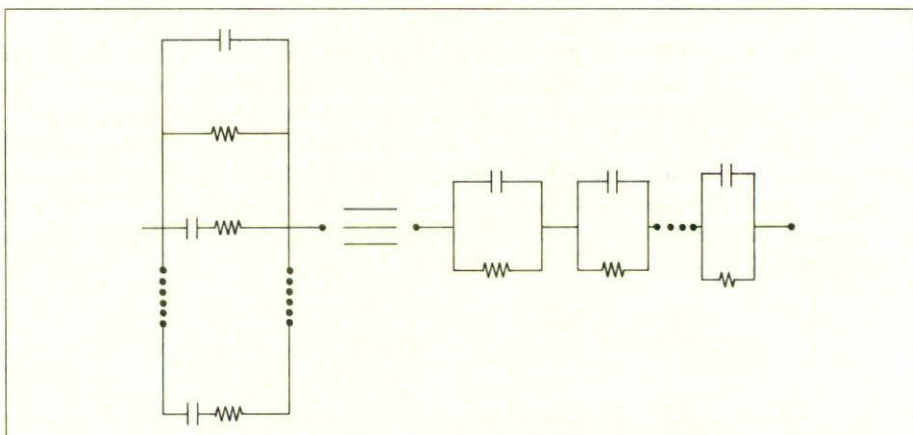


FIGURA 5. Esta figura muestra la equivalencia entre los modelos de Voigt, a la izquierda, y de Maxwell, a la derecha.

Vale la pena señalar que los dos modelos no siempre muestran el mismo poder de interpretación respecto a un mismo proceso físico. Así, la selección de uno u otro dependerá, en general, de la naturaleza particular del sistema bajo investigación. No obstante, puede decirse que al usar el modelo de Maxwell es preferible manejar el plano de admitancias complejas Y^* . En tanto que podría obtenerse más información en el plano de impedancias al usar el modelo de Voigt. Este último es un modelo muy socorrido en el estudio de electrolitos sólidos.

También conviene hacer notar que el análisis de resultados puede complementarse utilizando la permitividad compleja $\epsilon^* = \epsilon' - j\epsilon''$ y/o el módulo complejo $M^* = \epsilon^{*-1} = M' + jM''$. Estos están relacionados con Z^* y Y^* por $M^* = j\omega C_0 Z^*$ y $\epsilon^* = -jY^*/\omega C_0$, con C_0 representando la capacitancia en el vacío y ω la frecuencia angular.

Estos cuatro formalismos Z^* , M^* , Y^* y ϵ^* pueden considerarse como la base analítica de la información obtenible a través de mediciones AC [11]. La representación gráfica de ϵ^* y M^* es semejante a la de Z^* y Y^* . La obtención de los parámetros de los circuitos eléctricos equivalentes podrán hacerse con cualquiera de estos formalismos [12].

b) Gráficas espectroscópicas

Las curvas espectroscópicas se obtendrán de graficar la componente real o imaginaria de cualquiera de las variables Z^* , M^* , Y^* o ϵ^* como función de la frecuencia. Aunque es bastante común graficar en función del logaritmo de la frecuencia [13].

Puede señalarse, como una característica general, que un semicírculo en cual-

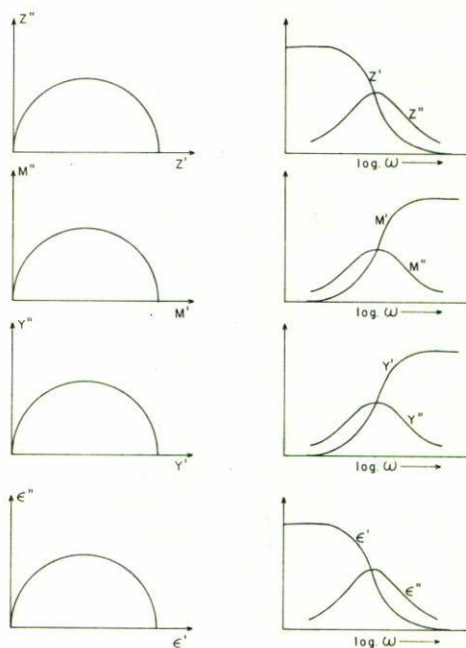


FIGURA 6. Curvas espectroscópicas para los cuatro formalismos (Z^* , M^* , Y^* y ϵ^*) graficados como función del logaritmo de la frecuencia.

quiera de los formalismos Z^* , M^* , Y^* o ϵ^* , corresponderá a una curva sigmoideal cuando se grafica la parte real de la variable compleja en función del logaritmo de la frecuencia; un semicírculo en cualquiera de las variables Z^* , M^* , Y^* o ϵ^* , corresponderá a un pico de Debye cuando se grafica la parte imaginaria de la variable compleja en función del logaritmo de la frecuencia. Esquemáticamente se muestran estas curvas en la figura 6. Estas curvas proporcionan información relativa a la dispersión y absorción dieléctrica [14].

6. Cálculo de las variables

Experimentalmente pueden obtenerse los valores de las variables importantes utilizando, por ejemplo, un analizador de impedancias. En este caso es posible medir simultáneamente impedancia, capacitancia, inductancia, ángulo de fase, factor de disipación y aún otras variables de interés. La figura 7 muestra un arreglo experimental característico. Los valores correspondientes a las resistencias y capacitancias de granos, fronteras de grano y electrodos se calculan directamente al graficar las componentes real y compleja de la impedancia o la admitancia, como

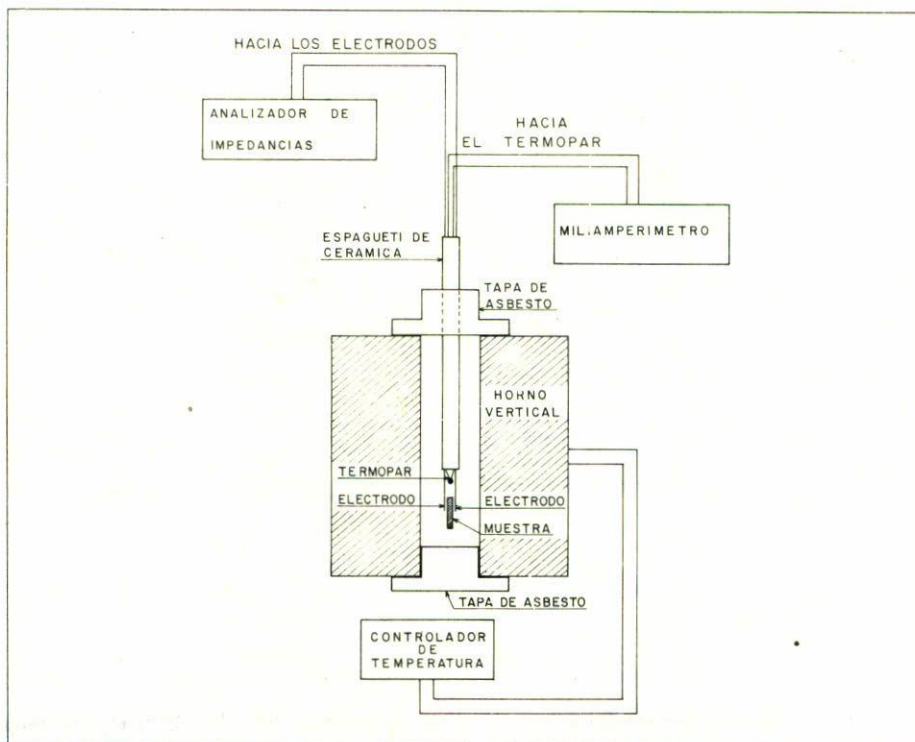


FIGURA 7. Esta figura muestra esquemáticamente un arreglo experimental para caracterización eléctrica a través de mediciones AC.

lo muestran las figuras 4a y 4b. De esas mismas gráficas pueden obtenerse valores característicos de la capacitancia para calcular $\tau = RC$.

La información fenomenológica se irá complementando de acuerdo con el interés particular de cada caso. Así, la energía de activación del material podría conocerse de la pendiente de la curva $\log(R^{-1}T)$ contra $1000/T$, que es la representación experimental de la ecuación para la conductividad térmicamente activada obtenida en la sección 3a.

Ahora, las curvas espectroscópicas podrán construirse, como se ha dicho ya, graficando las componentes real e imaginaria de Z^* , Y^* , ϵ^* o M^* en función del logaritmo de la frecuencia. Usualmente el comportamiento de las curvas espectroscópicas es analizado a la luz de las ecuaciones de Debye para dispersión dieléctrica, aunque para la mayoría de los materiales los datos experimentales no se ajustan al comportamiento de Debye clásico.

Incidentalmente, la aproximación de Debye postula que la orientación de moléculas polares en líquidos y sólidos espectroscópicamente conduce a un espectro

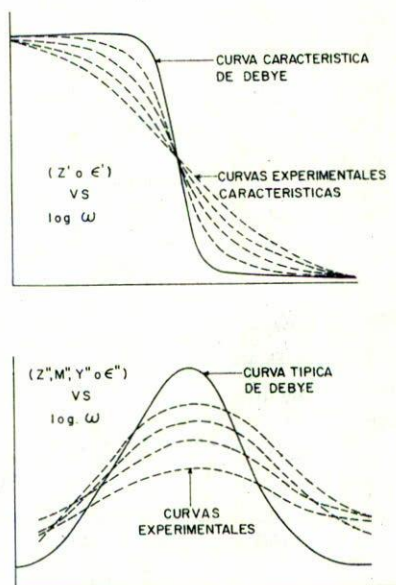


FIGURA 8. Aquí se muestra de manera esquemática el comportamiento espectroscópico ideal de Debye, curva continua, y el comportamiento experimental más frecuente, curva punteada.

de relajación simple. Es decir, la teoría de Debye supone que la polarización transitoria que ocurre al aplicar una corriente alterna a un material, puede ser representada por una ecuación exponencial simple con un único valor del tiempo de relajación. Sin embargo, frecuentemente se encuentra experimentalmente que la dispersión ocurre en un amplio intervalo de frecuencias y las curvas de absorción son generalmente más "aplanadas" que las características de Debye. Esto se ilustra en la figura 8 donde más que un único valor del tiempo de relajación se obtiene una distribución de valores de este parámetro [15].

Por otra parte también es posible conocer la temperatura de Curie del material. Esta se obtiene graficando la capacitancia, o la constante dieléctrica, como función de la temperatura a frecuencia fija [16, 17, 18].

a) Ilustración experimental

Como ilustración se mencionará la caracterización de las propiedades eléctricas de LiTaO_3 [19]. Los experimentos se hicieron con pastillas de 1 a 2 mm de espesor, sinterizadas a partir de polvos de microcristales de LiTaO_3 . Los electrodos eran

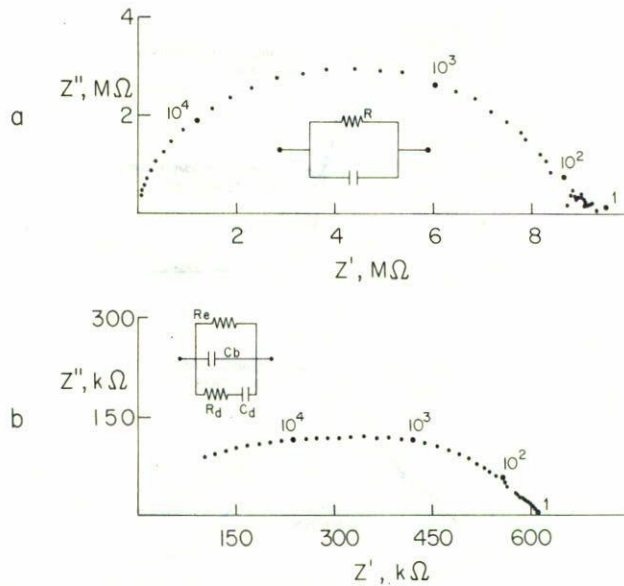


FIGURA 9. Curvas de dispersión experimentales de LiTaO_3 . a) Distribución semicircular de puntos experimentales. b) Puede observarse una superposición de dos semicírculos. En ambos casos se muestran los circuitos equivalentes. La temperatura en (b) fue muy cercana a la temperatura de Curie del material; en (a) fue de 479°C . Tomado de la referencia 19.

de pasta y lámina de oro. Las mediciones AC fueron hechas en un intervalo de temperaturas de 400° a 800°C y frecuencias entre 1 Hz y 65 KHz.

La figura 9a muestra una de las curvas de dispersión obtenidas en este experimento. Puesto que esta curva es prácticamente un semicírculo, el círculo equivalente es una malla RC en paralelo. Se considera que el proceso físico asociado es conducción de electrones a través de la muestra. Esta conclusión se sigue de que no se observa en la gráfica, a frecuencias bajas, ningún efecto de polarización en la interfase electrodo/electrolito. La impedancia total está dada por $Z^* = [(1/R_e) + j\omega C_b]^{-1}$. A esta temperatura, 470°C , las curvas no denotan efectos de fronteras de grano.

Al elevar la temperatura las curvas de dispersión sufrieron modificaciones, las cuales revelan la presencia de procesos físicos adicionales. Por ejemplo, a temperaturas muy cercanas a la temperatura de Curie del material, 640°C , ocurre un aparente almacenamiento de carga en el proceso de polarización espontánea responsable del fenómeno ferroeléctrico. Esto se deduce que la curva de dispersión sugiere la presencia de dos semicírculos. Se podría pensar que hay dos mallas RC en paralelo involucradas en el proceso. Sin embargo, debido a que este proceso

dieléctrico no puede estar en serie con la resistencia y capacitancia electrónicas del material, resulta más adecuado adoptar como circuito equivalente el que se muestra en la figura 9b. La capacitancia dieléctrica C_d y la correspondiente resistencia R_d , estarán en paralelo con la capacitancia y resistencia electrónicas C_b y R_e . La impedancia vendría dada por

$$Z^* = \left\{ \frac{1}{R_e} + j\omega C_b + \left(R_d - \frac{1}{\omega C_d} \right)^{-1} \right\}^{-1},$$

que describe dos semicírculos en el plano Z^* .

Este experimento muestra que los semicírculos pueden ir apareciendo conforme se varía la temperatura. Es decir, en todos los semicírculos que ocurrirán en un experimento dado aparecerán al mismo tiempo necesariamente.

De esta ilustración experimental se hace evidente que al considerar problemas particulares será necesario tomar en cuenta la dinámica del proceso físico como función de la temperatura, para elegir el circuito equivalente más acorde con la fenomenología del sistema.

En la figura 10 se muestran los resultados experimentales obtenidos por Bruce y West [20]; ahí se ve con claridad el efecto de la impedancia de los granos de $\text{Li}_{2+2x}\text{Zn}_{1-x}\text{GeO}_4$, semicírculo que pasa por el origen del plano Z^* en las gráficas a, b y c de la izquierda, y de la impedancia de las fronteras de grano del policristal en el siguiente semicírculo. En las gráficas se muestra la forma como se han calculado los valores de la resistencia de los granos, R_g , y de las fronteras de grano, R_{gb} . Más detalles pueden consultarse en la referencia correspondiente. En el lado derecho de la figura 10, se muestran resultados experimentales de Cordaro y Tomozawa [21] en $\text{Na}_2\text{O-GeO}_2$. En este caso los datos experimentales se distribuyen en semicírculos prácticamente perfectos en el plano de impedancias complejas. En el plano del módulo complejo uno de los conjuntos de datos se desvía notablemente de una distribución semicircular, lo cual puede estar revelando una distribución de tiempos de relajación τ como lo hacen notar los autores. En este caso puede hacerse notar que las gráficas no muestran efectos de fronteras de grano, lo cual era de esperar debido a que el material no es policristalino. De estas gráficas pueden calcularse los parámetros de interés sin mayor dificultad. Otros interesantes ejemplos pueden verse en las referencias [22, 23, 24].

7. Comentarios

El modelo de circuitos equivalentes como representación física de las propiedades eléctricas de un material frecuentemente es sólo una aproximación debido a la complicada respuesta eléctrica que a menudo exhiben los materiales. Entre los problemas adicionales que se pueden considerar está principalmente la desviación de las curvas de dispersión respecto a semicírculos ideales. Entre las posibles causas de estas desviaciones se pueden señalar como importantes la naturaleza de las

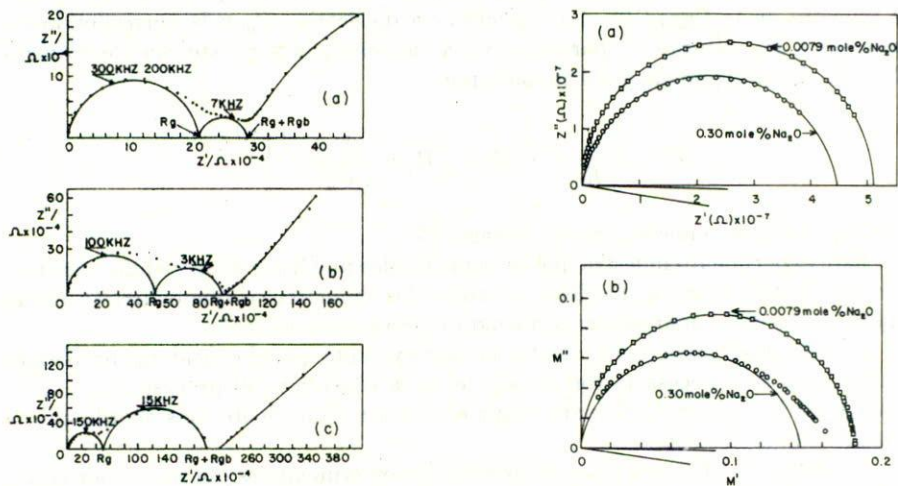


FIGURA 10. Aquí se muestran curvas experimentales típicas en el plano de impedancias complejas y módulo complejo. En (a), (b) y (c), a la izquierda, se muestran datos experimentales para $\text{Li}_{2+2x}\text{Zn}_{1-x}\text{GeO}_4$, con $x = 0.55$ [P.G. Bruce y A.R. West, *J. Electrochem. Soc.* **130** (1983) 662]. A la derecha: en (a) y (b), los datos experimentales para $\text{Na}_2\text{O}-\text{GeO}_2$ (de la referencia 26).

fronteras de grano, la falta de homogeneidad estructural y los problemas de sintetizado y recocido de las muestras, por ejemplo, la existencia de poros que actúan como un aislante de baja conductividad a bajas frecuencias y como un conductor de baja resistividad a frecuencias elevadas debido a la polarización eléctrica [9].

Otros problemas pueden ser la conducción a través de fronteras de grano, la presencia de capas superficiales de cargas, la conductividad anisotrópica a través de los granos cristalinos o el procesos de relajación dieléctrica [25].

Existen aún dos tipos de reacciones por considerar: la absorción y la difusión. Cuando estas reacciones se presentan, la curva de dispersión mostrará semicírculos característicos [1].

Finalmente, el modelo de "capas" es una simplificación de un complicado problema microestructural. Consecuentemente, las conclusiones que se alcancen a través de su utilización podrá llevar cierta dosis de incerteza, la cual podrá ser minimizada cuanto más se ajusten las curvas generadas por el circuito equivalente escogido a la distribución de datos experimentales.

Referencias

1. *Solid Electrolytes and their Applications*, editado por E.C. Subbarao, Plenum Press, Nueva York, EUA (1980).
2. J.E. Bauerle, *J. Phys. Chem. Solids* **30** (1969) 2657.
3. J. Ross Macdonald, *J. of Chem. Phys.* **61** (1974) 3977.
4. W.J. Pardee y G.D. Mahan, *J. of Solid State Chemistry* **15** (1975) 310.
5. C.E. Derrington y M. O'Keefe, *Nature* **246** (1973) 44.
6. K. Funke, *Prog. Solid State Chem.* **11** (1976) 345.
7. H. Sato y R. Kikuchi, *J. of Chem. Phys.* **55** (1971) 677.
8. A.R. Von Hiffel, *Dielectric Materials and Applications*, Wiley, Nueva York, EUA (1976).
9. Hsiu-Fung Cheng, *J. Appl. Phys.* **56**(6) (1984) 1831.
10. R.D. Armstrong, *Specialist Periodical Reports, Electrochemistry* **7** (1980).
11. Anthony R. West, *Solid State Chemistry and its Applications*, John Wiley & Sons, EUA (1984).
12. A. Khorassani y A.R. West, *Solid State Ionics* **7** (1982) 1.
13. I.M. Hodge, M.D. Ingram y A.R. West, *J. Electroanal. Chem.* **74** (1976) 125.
14. K.S. Cole y R.H. Cole, *J. Chem. Phys.* **9** (1941) 341.
15. A.K. Jonscher, *J. Mater. Sci.* **16** (1981) 2037.
16. S. Kawakami, A. Tsuzuki, T. Sekiya, T. Ishikuro, M. Masuda y Y. Torii, *Mat. Res. Bull.* **20** (1985) 1435.
17. E.I. Shapiro, *Inorg. Mater.* **3** (1967) 1960.
18. Kasuo Gesi, *J. Phys. Soc. Japan* **28** (1970) 1365.
19. A. Huanosta y A.R. West, *J. Appl. Phys.* **61** (1987) 5386.
20. P.G. Bruce y A.R. West, *J. Electrochem. Soc.* **130** (1983) 662.
21. J.F. Cordaro y Minoru Tomozawa, *J. Am. Ceram. Soc.* **64** (1981) 713.
22. D.P. Almond y A.R. West, *Solid State Ionics* **3/4** (1981) 73.
23. R.J. Grant, M.D. Ingram y A.R. West, *J. Electroanal. Chem.* **80** (1977) 239.
24. D.P. Almond y A.R. West, *Nature* **306** (1983) 456.
25. L.A. Dissado y R.M. Hill, *Phil. Mag.* **B41** (1980) 625.
26. J.F. Cordaro and Minoru Tomozawa, *J. Am. Ceram. Soc.* **64** (1981) 713.

Abstract. The objective of the present note is to review some qualitative and quantitative aspects of the AC measurements applied to polycrystalline solid electrolytes. AC measurements is a method for investigating the response of a physical system to a time dependent electrical stimulus. Polycrystalline electrolytes can be appropriately analyzed in terms of equivalent circuits containing frequency dependent elements. Such elements are related to the cooperative migration of ions which is known to exist in these materials. Considerable interest has been shown in this approach, because the AC methods have made important contributions to the study of polycrystalline solid electrolytes.